

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(3)

21) Aktenzeichen: P 44 25 634.5-45
22) Anm. Idetag: 20. 7. 94
43) Off. Tag: -
45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 26. 10. 95

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73) Patentinhaber:

Daimler-Benz Aktiengesellschaft, 70567 Stuttgart,
DE

72) Erfinder:

Fleck, Wolfram, Dipl.-Ing., 89155 Erbach, DE;
Wiesheu, Norbert, Dipl.-Ing., 89312 Günzburg, DE;
Benz, Uwe, Dipl.-Ing., 88690 Uhldingen-Mühlhofen,
DE

56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	21 57 722 C2
DE	35 08 153 A1
DE	29 47 288 A1
DE	26 39 695 A1
DE	22 26 665 A1
US	52 48 566 A

54) Verfahren und Vorrichtung zum dosierten Zuführen von flüssigen Reaktanden zu einem
Brennstoffzellensystem

57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung
zum dosierten Zuführen von Methanol und/oder Wasser aus
einem Vorratsbehälter über eine Förderleitung zu einem
Brennstoffzellensystem, wobei in der Förderleitung ein Do-
sierventil vorgesehen ist. Erfindungsgemäß wird mit Hilfe
einer Förderpumpe ein konstanter Massenstrom aus dem
Vorratsbehälter in die Förderleitung gefördert. Der Diffe-
renzdruck zwischen Förderleitung und Brennstoffzellensy-
stem wird mit Hilfe eines Differenzdruckreglers, der in einer
zwischen Förderleitung und Vorratsbehälter vorgesehenen
Rückführleitung angeordnet ist, auf einen vorgegebenen
Wert eingestellt. Die zugeführte Methanol- und/oder Was-
sermenge kann dann beispielsweise durch Variation der
Öffnungs- und Schließzeiten eines als Dosierventil einge-
setzten Magnetventils eingestellt werden. Weiterhin wird
vorgeschlagen, in die Rückführleitung stromab der ersten
Dosierstufe eine zweite Dosierstufe vorzusehen. Schließlich
kann bei Verwendung von zwei separaten Dosiersystemen
für das Methanol und für das Wasser ein gemeinsamer
Pumpenmotor eingesetzt werden.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum dosierten Zuführen von flüssigen Reaktanden zu einem Brennstoffzellensystem gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 beziehungsweise 8.

Zum Betrieb von Brennstoffzellen mit protonenleitenden Elektrolytmembranen, im folgenden als PEM-Brennstoffzellen bezeichnet, für mobile Anwendungen soll Wasserstoff aus Methanol durch Wasserdampfreformierung und/oder partielle Oxidation erzeugt werden. Bei beiden Prozessen ist die Förderung und Dosierung der flüssigen Reaktanden notwendig. Zum einen muß Methanol und/oder Wasser in den Verdampfer zudosiert werden. Zum anderen muß zur Bereitstellung von Prozeßwärme das Methanol zur anschließenden Verbrennung zudosiert werden. Außerdem muß die bereitgestellte Prozeßluft immer in ausreichendem Maße befeuchtet werden. Insbesondere in dynamischen Betriebszuständen muß das Wasser der geforderten Luftmenge so zudosiert werden, daß sich immer eine gewünschte relative Feuchte einstellt.

Aus der US-PS 52 48 566 ist beispielsweise eine Brennstoffzelle mit Reformer für ein Kraftfahrzeug bekannt, bei dem Reformer Wasser, ruft und ein Kraftstoff, beispielsweise Methanol über eine Förderleitung zugeführt wird. Die Förderung und Dosierung des Wassers und des Methanols erfolgt üblicherweise über Dosierpumpen. In einem komplexen Brennstoffzellensystem kann es jedoch vorkommen, daß eine Vielzahl solcher Dosierpumpen benötigt würden.

Bei PEM-Brennstoffzellen ist es außerdem notwendig, daß auch die Prozeßluft immer in ausreichendem Maße befeuchtet wird. Die Befeuchtung der Prozeßluft wird beispielsweise über feuchte Membranwände bewerkstelligt. Dieses Verfahren erlaubt jedoch den dynamischen Betrieb des Brennstoffzellensystems nicht in ausreichendem Umfang.

Aus der DE 35 08 153 A1 ist außerdem ein Brennstoffzellensystem bekannt, bei dem ein Methanol/Wassergemisch aus einem Tank zugeführt wird. Zur Einstellung einer vorgegebenen Methanolkonzentration wird zusätzlich Methanol über einen Durchflußmengenregler dosiert zugegeben.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren und eine Vorrichtung zum dosierten Zuführen von flüssigen Reaktanden zu einem Brennstoffzellensystem zu schaffen, das eine sehr gute Dynamik bei Lastwechseln, exakte Dosierung bei variablem Systemdruck und einen kompakten Aufbau gewährleistet.

Die Aufgabe wird erfundungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 beziehungsweise 8 gelöst.

Das erfundungsgemäße System weist den Vorteil auf, daß für die Zufuhr aller Reaktanden ein einheitliches Dosiersystem verwendet werden kann. Hierbei wird der Reaktand aus einem Vorratsbehälter mit Hilfe einer Förderpumpe in ausreichendem Maße einem geschlossenen Kreis, bestehend aus Förder- und Rückführleitung, zugeführt. Die Zudosierung des Reaktanden zum Brennstoffzellensystem erfolgt dann über Dosierventile, wobei der Differenzdruck am Dosierventil über einen Differenzdruckregler eingestellt wird. Die Dosierung kann in diesem Fall auf einfache Art und Weise durch Einstellung der Öffnungs- beziehungsweise Schließzeiten des Dosierventils erfolgen.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß mehrere Komponenten des Brennstoffzellensystems über ein gemein-

sames Dosiersystem beaufschlagt werden können, wobei die Komponenten mit absteigendem Systemdruck in Strömungsrichtung hintereinander angeordnet werden. Obwohl der Systemdruck in weiten Bereichen variiert, kann dennoch an den Dosierstellen der benötigte Differenzdruck jeweils über den zugehörigen Differenzdruckregler eingestellt werden. Im Betrieb kann dann jedes Dosierventil einzeln durch ein Steuergerät individuell angesteuert werden. Schließlich ist es auch möglich, mehrere Dosiersysteme, beispielsweise eines für das Methanol und eines für die Zufuhr von Reinstwasser, mit einem gemeinsamen Pumpenmotor zu betreiben, was zu einer erheblichen Bauteileersparnis und s - mit zu einer Reduzierung des benötigten Bauraumes führt.

Weitere Vorteile und Ausgestaltungen gehen aus den Unteransprüchen und der Beschreibung hervor. Die Erfindung ist nachstehend anhand einer Zeichnung, die eine Anordnung für ein PEM-Brennstoffzellensystem mit zwei jeweils zweistufigen Dosiersystemen zeigt, näher beschrieben.

Die beiden Dosiersysteme 1, 2 dienen zur Zufuhr v n Reinstwasser beziehungsweise von Methanol zu einzelnen Komponenten eines PEM-Brennstoffzellensystems.

25 Im ersten Dosiersystem 1 wird das Reinstwasser aus einem Vorratsbehälter 3 mit Hilfe einer Förderpumpe 4 in eine Förderleitung 5 gefördert. Zwischen Vorratsbehälter 3 und Förderpumpe 4 kann zur Reinigung des Reinstwassers ein Filter 6 vorgesehen werden. Zwischen der Förderpumpe 4 und der ersten Komponente 6 des Brennstoffzellensystems ist ein Dosierventil 7 in der Förderleitung 5 angeordnet. Stromauf des Dosierventils 7 zweigt eine Rückführleitung 8, die das überschüssige Reinstwasser zur nächsten Anwendung oder in den Vorratsbehälter 3 zurückführt, von der Förderleitung 5 ab.

In der Rückführleitung 8 ist ein Differenzdruckregler 9, der zusätzlich über eine Steuerleitung 10 stromauf des Dosierventils 7 mit der Förderleitung 5 verbunden ist, vorgesehen. Zum Abbau von Schwingungen, die durch Pumpen oder durch schwankende Systemdrücke in der Förderleitung 5 hervorgerufen werden können, kann stromab der Abzweigung der Steuerleitung 10 ein Pulsationsdämpfer 11 in die Förderleitung 5 angeordnet werden. Um außerdem zu verhindern, daß Reinstwasser im drucklosen Zustand in die erste Komponente 6 des Brennstoffzellensystems gelangt, kann zusätzlich noch ein Rückschlagventil 12 eingesetzt werden.

Als Förderpumpe 4 kann beispielsweise eine Zahnradpumpe mit entsprechend steif gewählter Förderkennlinie verwendet werden, die einen festen Massenstrom des Reinstwassers bei einem relativ konstanten Druckunterschied zwischen der Saugseite P1 und der Druckseite P2 liefert. Die Förderpumpe 4 wird so dimensioniert, daß eine genügend große Regelmenge an Reinstwasser für den Differenzdruckregler 9 zur Verfügung steht. Der Differenzdruckregler 9 regelt den Druckunterschied zwischen dem Druck p2 in der Förderleitung 5 und dem Systemdruck p3 in der ersten Komponente 6 des Brennstoffzellensystems auf einen konstanten Wert $\Delta p_1 = p_3 - p_2$. Hierzu kann beispielsweise ein mechanischer Differenzdruckregler 9 verwendet werden. Dabei muß berücksichtigt werden, daß der Systemdruck p3 beispielsweise bei Lastwechseln stark schwanken kann. Der Differenzdruck Δp_1 am Dosierventil 7 wird dadurch geregelt, daß die Reinstwassermenge, die über die Rückführleitung zum Vorratsbehälter 3 zurückgeführt wird, mit Hilfe des Differenzdruck-

reglers 9 in Abhängigkeit vom Systemdruck p_3 in der Komponente 6 des Brennstoffzellensystems eingestellt wird. Hierzu wird der Differenzdruckregler 9 über die Steuerleitung 10 mit dem Systemdruck p_3 beaufschlagt.

Da somit das Dosierventil 7 bei konstantem Druckgefälle betrieben wird, kann die Dosierung der Reinstwasserinenge durch Ansteuerung der Öffnungs- und Schließzeiten des Dosierventils 7 erfolgen. Hierzu ist das Dosierventil 7, das vorzugsweise als getaktetes Magnetdosierventil ausgeführt ist, mit einem Steuergerät 13 verbunden, das die Reinstwassermenge in Abhängigkeit von Betriebsparametern des Brennstoffzellensystems vorgibt. Damit kann ein Dosiersystem, das trotz variablem Systemdruck eine exakte Dosierung und ein sehr gutes dynamisches Verhalten gewährleistet, bereitgestellt werden.

Bei der Auslegung des Dosiersystems 1 werden die Eigenfrequenzen des Differenzdruckreglers 9, des Schwingungsdämpfers 11 und des Dosierventils 7 und die Taktfrequenz des Dosierventils 7 aufeinander abgestimmt. Für Brennstoffzellenkomponenten, in die das Reinstwasser in zerstäubter Form eingebracht werden muß, kann außerdem vorgesehen werden, daß das Ventil und die Zerstäubungsvorrichtung, beispielsweise in Form von bekannten Einspritzdüsen, in einem Bauteil integriert wird.

Ist es in einem Brennstoffzellensystem notwendig, Reinstwasser zu verschiedenen Komponenten bei unterschiedlichem Druckniveau zuzuführen, so kann das Dosiersystem 1 zweistufig ausgeführt werden. Hierzu zweigt stromab des Differenzdruckreglers 9 eine zweite Förderleitung 14, in der ein zweites, ebenfalls mit dem Steuergerät 13 verbundenes Dosierventil 15 vorgesehen ist, von der Rückführleitung 8 ab. Zusätzlich kann zwischen dem zweiten Dosierventil 7 und der zweiten Komponente 16 des Brennstoffzellensystems wiederum ein Pulsationsdämpfer 11 angeordnet werden. Zur Regelung des Differenzdruckes $\Delta p_2 = p_3' - p_2'$ zwischen dem Druck p_2' in der Rückführleitung 8 und dem Systemdruck p_3' in der zweiten Komponente 16 des Brennstoffzellensystems ist zusätzlich stromab der Abzweigung der zweiten Förderleitung 14 ein zweiter Differenzdruckregler 17, der wiederum über eine Steuerleitung 18 mit der Förderleitung 14 stromab des Dosierventils 15 verbunden ist, angeordnet.

Da somit der Rücklauf der ersten Stufe gleichzeitig als Speisung für die zweite Stufe dient, kann die zweite Stufe nur auf einem niedrigeren Druckniveau $p_2' < p_2$ betrieben werden. Bei der beschriebenen Anordnung stellt dies jedoch keine Einschränkung dar, da bei PEM-Brennstoffzellen die Dosierung der Wassermenge für die Wasserdampfreformierung von Methanol sowieso auf einem höheren Niveau stattfindet, als die Dosierung des Reinstwassers für die Befeuchtung der Prozeßluft. Somit entspricht beim beschriebenen Ausführungsbeispiel die erste Komponente 6 dem Methanol-Reformer beziehungsweise dem zugehörigen Verdampfer und die zweite Komponente 16 der Befeuchtereinheit für die Prozeßluft.

Als zweiter Reaktand wird dem Brennstoffzellensystem beispielsweise Methanol zugeführt. Für die Dosierung des flüssigen Methanols sind hierbei wiederum zwei Anwendungsgebiete vorhanden. Zum einen wird das Methanol dem Reformier beziehungsweise dem zugehörigen Verdampfer zugeführt. Zum anderen kann das Methanol zur Bereitstellung von Prozeßwärme einem katalytischen Brenner zugeführt werden. Da für diese Anwendungen dieselben Anforderungen wie für

das Reinstwassersystem, nämlich exakte Dosierung und gute Dynamik bei variablem Systemdruck, gelten, kann auch hierbei die bereits oben beschriebene Technik eingesetzt werden. Von Vorteil ist hierbei auch die Tatsache, daß die Dosierung von Methanol für den Reformationsprozeß signifikant höher liegt, als die Dosierung der Methanolmenge für den katalytischen Brenner. Somit kann die Dosiereinheit für den katalytischen Brenner wiederum in Reihe zur Dosiereinheit für den Reformer beziehungsweise dem zugehörigen Verdampfer angeordnet werden.

Zur Unterscheidung der beiden Dosiersysteme 1, 2 sind die Bezugszeichen des zweiten Dosiersystems 2 mit dem Index a versehen. Prinzipiell handelt es sich jedoch um identische Anordnungen. Die Unterschiede liegen nur darin, daß im zweiten Dosiersystem 2 der Vorratsbehälter 3a flüssiges Methanol enthält und daß als zweite Komponente des Brennstoffzellensystems der katalytische Brenner 16a mit Methanol versorgt wird. Durch diese Vereinheitlichung der Technik für die beiden Dosiersysteme 1, 2 kann die Komponentenzahl verringert und somit die Kosten reduziert werden. Die Ansteuerung der Dosierventile 7, 7a, 15, 15a erfolgt vorzugsweise durch ein gemeinsames Steuergerät 13. Es ist jedoch auch möglich, die einzelnen Dosierventile 7, 7a, 15, 15a über separate Steuergeräte anzusteuern.

Da bei mobilen Anwendungen der Bauraum sehr begrenzt ist, kann es auch vorteilhaft sein, wenn für den Antrieb der beiden Förderpumpen 4, 4a ein gemeinsamer Pumpenmotor 19, der zwei freie Wellenenden aufweist, eingesetzt wird. Dabei trägt das eine Motorlager des Pumpenmotors 19 den Pumpenkopf 4 für das erste Dosiersystem 1 und das zweite Motorlager den Pumpenkopf 4a für das zweite Dosiersystem 2. Die Pumpenköpfe 4, 4a werden dabei so dimensioniert, daß eine genügend große Regelmenge an Reinstwasser beziehungsweise Methanol für die Differenzdruckregler 9, 17 beziehungsweise 9a, 17a bereitgestellt wird.

Die Ansteuerung jedes Dosierventils 7, 15, 7a, 15a kann mit Hilfe des Steuergerätes 13 individuell vorgenommen werden. So kann beispielsweise die Reinstwassermenge für die Wasserdampfreformierung in Abhängigkeit von der Methanolmenge und anderen Einflußgrößen dosiert werden. Die Methanolmenge kann wiederum in Abhängigkeit von der benötigten Wasserstoffmenge zudosiert werden. Schließlich kann die Reinstwassermenge für die Befeuchtereinheit 16 beziehungsweise die Methanolmenge für den katalytischen Brenner 16a beispielsweise in Abhängigkeit vom Luftmassenstrom eingestellt werden.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zum dosierten Zuführen von flüssigen Reaktanden aus einem Vorratsbehälter mittels einer Förderpumpe über eine Förderleitung zu einem Brennstoffzellensystem, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Förderpumpe (4, 4a) und Brennstoffzellensystem (6, 6a) ein Dosierventil (7, 7a) in der Förderleitung (5, 5a) angeordnet ist, daß stromauf des Dosierventils (7, 7a) eine Rückführleitung (8, 8a) von der Förderleitung (5, 5a) abzweigt und daß in der Rückführleitung (8, 8a) ein Differenzdruckregler (9, 9a), der die Druckdifferenz zwischen Förderleitung (5, 5a) und Brennstoffzellensystem (6, 6a) auf einem vorgegebenen Wert (Δp) einstellt, angeordnet ist.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekenn-

zeichnet, daß von der Rückführleitung (8, 8a) eine zweite Förderleitung (14, 14a) mit einem zweiten Dosierventil (15, 15a), über das der flüssige Reaktand zu einer zweiten Komponente (16, 16a) des Brennstoffzellensystems zugeführt wird, abzweigt, 5 und daß stromab der Abzweigung der zweiten Förderleitung (14, 14a) ein zweiter Differenzdruckregler (17, 17a), der die Druckdifferenz zwischen der zweiten Förderleitung (14, 14a) und der zweiten Komponente (16, 16a) des Brennstoffzellensystems 10 auf einem vorgegebenen (Δp) Wert einstellt, angeordnet ist.

3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zufuhr von Methanol über das erste Dosierventil (7a) zu einem Gaserzeugungssystem/Verdampfer (6a) und über das zweite Dosierventil (15a) zu einer Vorrichtung zur Erzeugung von Wärmeenergie durch Verbrennung des Methanols (16a) erfolgt. 15

4. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zufuhr von Wasser über das erste Dosierventil (7) zu einem Gaserzeugungssystem/Verdampfer (6) und über das zweite Dosierventil (15) zu einer Vorrichtung zur Befeuchtung des Oxidantmassenstroms (16) erfolgt. 20

5. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Dosiersystem (1) für den ersten Reaktanden und ein zweites Dosiersystem (2) für einen zweiten Reaktanden vorgesehen ist, wobei der Antrieb der Förderpumpen (4, 4a) für das erste 30 und zweite Dosiersystem (1, 2) über einen gemeinsamen Pumpenmotor (19) erfolgt.

6. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Dosierventil (7, 7a, 15, 15a) als Magnetventil mit variablen Öffnungs- und Schließ- 35 zeiten ausgebildet ist.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Steuergerät (13) zum Einstellen der Öffnungs- und Schließzeiten der Magnetventile (7, 7a, 15, 15a) vorgesehen ist. 40

8. Verfahren zum dosierten Zuführen von flüssigen Reaktanden aus einem Vorratsbehälter zu einem Brennstoffzellensystem, dadurch gekennzeichnet, daß mit Hilfe einer Förderpumpe (4, 4a) ein vorgegebener Massenstrom aus dem Vorratsbehälter (3, 45 3a) gefördert wird, daß mit Hilfe eines Differenzdruckreglers (9, 9a, 17, 17a) ein konstanter Differenzdruck ($\Delta p_1, \Delta p_2$) zwischen Förderleitung (5, 5a, 14, 14a) und Brennstoffzellensystem (6, 6a, 16, 16a) eingestellt wird und daß die dem Brennstoffzellensystem (6, 6a, 16, 16a) zugeführte Flüssigkeitsmenge mit Hilfe eines Dosierventils (7, 7a, 15, 15a) auf einen vorgegebenen Wert eingestellt wird. 50

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Dosierventil (7, 7a, 15, 15a) ein 55 getaktetes Magnetventil verwendet wird, wobei die zuzuführende Flüssigkeitsmenge durch Einstellung der Öffnungs- und Schließzeiten des Magnetventils (7, 7a, 15, 15a) eingestellt wird.

60

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

65

- Leerseite -

